

## JAPANESE PATENT INFORMATION FOR JP 48-6962 (1973-6962)

\*\* Result [P ] \*\* Format(P803) 2006.03.23 1/ 1

Application No./Date: 1970-124451 [1970/12/28]  
 Public Disclosure No./Date: [ ]  
 Registration No./Date: 0751558 [1974/12/ 6]  
 Examined Publication Date (present law): [ ]  
 Examined Publication No./Date (old law): 1973- 6962 [1973/ 3/ 2]  
 PCT Application No.:  
 PCT Publication No./Date: [ ]  
 Preliminary Examination: ( )  
 Priority Country/Date/No.: ( ) [ ] ( )  
 Domestic Priority: [ ] ( )  
 Date of Request for Examination: [ ]  
 Accelerated Examination: ( )  
 Kind of Application: (0000)  
 Critical Date of Publication: [1970/12/28] ( )  
 No. of Claims: ( 1)  
 Applicant: UNITIKA LTD  
 Inventor: TOMITA KOOSUKE, ASAKAWA HITOSHI, ONISHI NOBUYA  
 IPC: G03C 1/71 C08F299/02 G03F 7/10  
 =C08F 8/14  
 FI: C08F 2/00 MDK C08F 8/00 MGK C08F299/00 MRN  
 G03F 7/038 C08F 2/48 C08F299/00 C08F 8/14  
 C08F299/00  
 F-Term: 4J014AB06, CA90, EA01, GA01, 4J017FA07, FA12, FA13, FB01, FB05, FB09, 4J027AA05,  
 AB06, AB07, AB19, BA01, CA25, CA26, CB10, CC03, CC04, CC05, CC06, CD10, 2H025AA07, AA08, A  
 A11, AB01, AC01, AD01, BC17, BC56, CA00, 4J011QB06, SA90, UA01, WA01, 4J100HC27, HB14, HC  
 12, HB29, AD02P, AL92Q, AG04Q, BA16Q, AG04R, CA01, CA31, DA38, DA36, HA11, HA57, HC30, HC2  
 9, BA15H, BA16H, JA37, JA38, CA04, CA05, HA62, HE12, HE14, HE41, HB52, HB25  
 Expanded Classification:  
 Fixed Keyword:  
 Citation: [ , . . . , ] ( , , )  
 Title of Invention: Photosensitive polyvinyl alcohol composition  
 Abstract:  
 Relation to Original Application: ( )  
 Original Application No.: ( )  
 Original Registration No.: ( )  
 Retroactive Date: [ ]  
 Assignment/License: ( )  
 Classification of Examiners Decision/Date:  
 (decision of registration(allowance)) [1974/ 8/13]  
 Final Examination Transaction/Date:  
 (registration) [1974/12/ 6]  
 Kind of Examination: (01)  
 Examination Intermediate Record:  
 (A63 1970/12/28, PATENT APPLICATIONUTILITY MODEL REGISTRATION APPLICATION,  
 4000: )  
 (A131 1972/ 8/29, WRITTEN NOTICE OF REASON FOR REJECTION, : )  
 (A522 1972/10/11, WRITTEN AMENDMENT, : )  
 (A53 1972/10/11, WRITTEN OPINION, : )  
 (A15 1972/12/19, DECISION OF PUBLICATION OF APPLICATION, : )  
 (A641 1973/ 4/25, WRITTEN OPPOSITION, 1200: )  
 (A641 1973/ 4/26, WRITTEN OPPOSITION, 1200: )  
 (A641 1973/ 5/ 4, WRITTEN OPPOSITION, 1200: )  
 (A651 1973/ 5/28, WRITTEN SUPPLEMENT OF GROUNDS FOR OPPOSITION, : )  
 (A651 1973/ 6/ 1, WRITTEN SUPPLEMENT OF GROUNDS FOR OPPOSITION, : )  
 (A364 1973/ 9/ 5, OPPOSITION RETURN, : )  
 (A17 1973/10/16, INVITATION TO REPLY, : )  
 (A17 1973/10/16, INVITATION TO REPLY, : )  
 (A57 1973/11/22, WRITTEN REPLY, : )  
 (A57 1973/11/22, WRITTEN REPLY, : )  
 (A205 1974/ 8/13, DUPLICATE TRANSMITTAL (ADDRESSED TO MOVANT), : )  
 (A205 1974/ 8/13, DUPLICATE TRANSMITTAL (ADDRESSED TO MOVANT), : )  
 (A16 1974/ 8/13, DECISION OF OPPOSITION, : )  
 (A16 1974/ 8/13, DECISION OF OPPOSITION, : )  
 (A16 1974/ 8/13, DECISION OF OPPOSITION, : )

(A01 1974/ 8/13, DECISION TO GRANT A PATENTDECISION OF REGISTRATION, \_\_\_\_\_:  
-- --)

\*\*\* Trial No./Date: [ ] \*\*\*  
Kind of Trial: [ ] \*\*\*  
Demandant: -  
Defendant: -  
Opponent: -  
No. of Opposition in Effect: ( )  
No. of Opposition Claims: ( )( )  
Classification of Trial Decision of Opposition/Date:  
( ) [ ]  
Final Disposition of Trial or Appeal/Date:  
( ) [ ]  
Trial and Opposition Intermediate Record:

Registration Intermediate Record:

Amount of Annuity Payment: (15Years)  
Extinction of Right/Lapse Date of Right:  
(expiration of term) [1988/ 3/ 2]  
Closed Register Filing Date: [1992/ 4/ 8]  
Proprietor: 27-UNITIKA LTD  
Status of Register: (removed to closed register)

AW

① Int. Cl. ②日本分類  
 G 03 c 1/02 103 B 0  
 C 08 f 27/12 26(3)F 121  
 C 08 f 11/02 26(3)F 116.1  
 C 08 f 3/70 116 A 415  
 C 08 f 1/18 26(3)B 162.3  
 26(3)A 22  
 26(3)B 51

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公告

昭48-6962

## 特許公報

⑪公告 昭和48年(1973)3月2日

発明の数 1

(全2頁)

1

## ⑤感光性ポリビニルアルコール組成物

②特 願 昭45-124451

②出 願 昭45(1970)12月28日

⑦発明者 富田耕右  
宇治市宇治野神1同 浅川仁  
京都市伏見区深草野手町26同 大西伸弥  
京都府相楽郡木津町西垣外23⑦出願人 ユニチカ株式会社  
尼崎市東本町1の50

⑦代理人 弁理士 児玉雄三

## 発明の詳細な説明

本発明は完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコールのモノマレイン酸あるいはモノフル酸エステルを主成分とする感光性ポリビニルアルコールに光増感剤を加えてなる感光性ポリビニルアルコール組成物に関するものである。

ポリビニルアルコール水溶液に重クロム酸塩を混入してつくられる感光液は従来写真製版の際のレジスト用感光液として広く用いられている。しかしながらこの種の感光液は暗反応が著しいため長期間の保存に耐えず、また露光により生じた水不溶化部の水に対する不溶性の程度も充分に高いものとはいひ難いものである。一方、ケイ皮酸などが光により2量化する性質を応用してポリビニルアルコールの側鎖にシンナモイル基などを導入した感光性樹脂も広く知られている。これらの感光性樹脂は重クロム酸塩を用いる従来の感光液と比べるとはるかに保存性がよく、また露光によつて生じた不溶部の耐薬品性も良好であるので製版用レジストとして用いられるに至つている。しかしながらこの種の感光性樹脂は水に対して溶解性がないため、現像の際に水以外の有機溶媒を使用しなければならないという不便さを有している。

本発明者らはこれらの点に鑑み、水溶性を有し、安定に保存でき、紫外線などの活性光線の作用により速やかに架橋不溶化を生じしかも不溶化部の耐水性、耐薬品性のすぐれた感光性樹脂につき検討した結果本発明に到達したものである。

本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物の主成分となるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフル酸エステルとは完全ケン化あるいは部分ケン化ポリビニルアルコール中の水酸基をモノマレイン酸またはモノフル酸エステル化させたものであつてこれは活性光線の不存在下に於て、完全ケン化あるいは部分ケン化ポリビニルアルコールを適当な溶媒中で無水マレイン酸あるいは無水フル酸もしくはマレイン酸あるいはフル酸と反応させることによつて製造することができる。適当な溶媒とはたとえば、水、酸もしくはアルカリ水溶液、ビリジンなどの芳香族3級アミン、トリエチルアミンなどの脂肪族3級アミン、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドやジメチルスルホキシドなどの極性溶媒などである。

ポリビニルアルコールを酢酸もしくは無水酢酸などを用いてエステル化する方法は広く知られており、本反応においてもこれらの公知の技術を適用することができる。この反応は容易に進行するので殊更な触媒の使用は特に必要ではないが、エステル化の度合を高めるため、あるいは反応を速く進行させるために必要とあれば用いてよい。このようを目的のために使用されるものとしてはたとえば少量の硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸ナトリウム、アルカリ金属やハロマグネシウムのアルコキシド、塩化亜鉛などがある。

本反応を行なうにあたつてはモノエステル化以外の副反応を防ぐため、できるだけ温和な条件で行なうことが望ましい。このようにして得られた生成物は室温で水に速やかに溶解する。

本発明はこの生成物であるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフル酸エステルを

2

本発明者らはこれらの点に鑑み、水溶性を有し、安定に保存でき、紫外線などの活性光線の作用により速やかに架橋不溶化を生じしかも不溶化部の耐水性、耐薬品性のすぐれた感光性樹脂につき検

討した結果本発明に到達したものである。

本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物の主成分となるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフル酸エステルとは完全ケン化あるいは部分ケン化ポリビニルアルコール中の水酸基をモノマレイン酸またはモノフル酸エステル化させたものであつてこれは活性光線の不存在下に於て、完全ケン化あるいは部分ケン化ポリビニルアルコールを適当な溶媒中で無水マレイン酸あるいは無水フル酸もしくはマレイン酸あるいはフル酸と反応させることによつて製造することができる。適当な溶媒とはたとえば、水、酸もしくはアルカリ水溶液、ビリジンなどの芳香族3級アミン、トリエチルアミンなどの脂肪族3級アミン、およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドやジメチルスルホキシドなどの極性溶媒などである。

ポリビニルアルコールを酢酸もしくは無水酢酸などを用いてエステル化する方法は広く知られており、本反応においてもこれらの公知の技術を適用することができる。この反応は容易に進行するので殊更な触媒の使用は特に必要ではないが、エステル化の度合を高めるため、あるいは反応を速く進行させるために必要とあれば用いてよい。このようを目的のために使用されるものとしてはたとえば少量の硫酸、塩酸などの無機酸、酢酸ナトリウム、アルカリ金属やハロマグネシウムのアルコキシド、塩化亜鉛などがある。

本反応を行なうにあたつてはモノエステル化以外の副反応を防ぐため、できるだけ温和な条件で行なうことが望ましい。このようにして得られた生成物は室温で水に速やかに溶解する。

本発明はこの生成物であるポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフル酸エステルを

主成分とする感光性ポリビニルアルコールに光感受性をさらに鋭敏なものとせしめるために光増感剤を添加した感光性ポリビニルアルコール組成物であり、光照射による不溶化を確実かつ安定化したものである。この目的のために使用される化合物として、たとえば、ベンゾフエノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9・10-アントラキノン、1・4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、9・9-ジアミノベンゾフエノンなどがあげられる。これらの光増感剤はポリビニルアルコールモノマレイン酸またはモノフマル酸エステルの水溶液中に直接あるいは少量のアルコール液として添加し、均一な溶液とさせて感光液とすることができる。製版レジスト用感光液としてはこの状態で使用されるが、本発明の感光性ポリビニルアルコール組成物を印刷レリーフ用として適用する際には、いつたん溶媒を除去して固形状として取り出し、シート状に加工成形しておき、これをアルミニウム板のような適当な金属支持台上に貼りあわせた状態で使用される。

この本発明の該感光性ポリビニルアルコール組成物から得られた成形物の不溶化に要する時間はエステル化の程度にもよるが、400W高圧水銀灯で5分以上20分程度であり、低圧水銀灯を用いた場合でもほぼ同程度の時間で達成しうるのである。不溶化物は硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸やカ性ソーダあるいはカ性カリなどの濃アルカリ液に対して、特に過敏に加熱しないかぎり、全く安定である。

このように本発明の感光性樹脂組成物は保存性がよいうえに光照射による架橋不溶化部の耐水性、耐薬品性がすぐれているために、レジスト用感光液として使用できるだけでなく、樹脂本来の強靭性から、印刷レリーフ用材としても適用可能であり、またこれら以外の広範な用途に応じ得る。なお、照射光源としてはうえに述べた高、低圧水銀灯以外にアーク灯、キセノンランプ等も用いることができる。本発明を更に以下の実施例によつて説明する。なお、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

完全ケン化ポリビニルアルコール8.8gをジメチルスルホキシド100ml中に溶解し、無水マレ

イン酸19.6gを投入し、温度50℃で5時間反応を行なつた。生成物の収量は11gでエステル化率は12.1%であつた。この生成物2gを水20ml中に溶解し、この溶解中にベンゾフエノン5100mgを溶解したメタノール液2mlを加え、均一な溶液としたのちガラス板上にフィルムを形成させた。このフィルムは400W高圧水銀灯による光照射を10分行なうことにより水不溶となつた。

10 なお、対照として光増感剤を加えることなく作成したフィルムは不溶化に15分ないし20分間要した。

## 実施例 2

ケン化度8.8%の部分ケン化ポリビニルアルコール10gおよび無水マレイン酸39gを200mlのジメチルアセトアミド中、60℃で3時間反応を行ない、アセトンを沈殿剤として使用して生成物をとりだした。収量は10.7gでエステル化率は10.6%であつた。この生成物10gを水2100ml中に溶解した。一方、9・10-アントラキノン5.00gを50mlのメタノール液中に溶解しておき、両者を混合した。次に溶媒を蒸発し、残留物を粉碎機で粒状とし、さらに一昼夜温度50℃で減圧乾燥を行なつた。この均一な組成物25を圧延機にかけ温度120℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>でプレスして厚さ0.5mmのフィルムを作成した。このフィルムをアルミニウム板上に接着し、ネガフィルムを通して紫外線照射を10分間行なつた。照射後、水道水にて5分間現像を行なうことにより鮮明なレリーフ像が得られた。

## ⑤特許請求の範囲

1 ポリビニルアルコールモノマレイン酸エステルまたはポリビニルアルコールモノフマル酸エステルを主成分とする感光性ポリビニルアルコール35に光増感剤を加えた感光性ポリビニルアルコール組成物。

## ⑥引用文献

40特公昭40-16150  
英國特許 967714  
有機合成化学 23(1) 1965 第971